

光学活性フェニレンエチニレン系共役高分子の合成と高次構造制御

著者	三田 文雄
雑誌名	理工学と技術 : 関西大学理工学会誌 = Engineering & technology
巻	20
ページ	33-35
発行年	2013-11-15
その他のタイトル	Synthesis and Control over Higher Order Structure of Optically Active Phenyleneethynylene-Based Conjugated Polymers
URL	http://hdl.handle.net/10112/8008

光学活性フェニレンエチニレン系共役高分子の合成と高次構造制御

三 田 文 雄*

Synthesis and Control over Higher Order Structure of Optically Active Phenyleneethynylene-Based Conjugated Polymers

Fumio SANDA

1. はじめに

代表的な天然高分子であるタンパク質や DNA はらせん構造を形成している。Watson と Crick は、1953 年に発表した DNA の二重らせん構造¹⁾について、「この美しい構造は、まさに存在しなければならない」と述べた。タンパク質、DNA の精緻で優雅ならせん構造は、有機化学により明快に説明できる分子設計に基づいて構築されており、さらに三次構造、四次構造を形成して森羅万象の生命現象を担っている。タンパク質、DNA に限らず、モノマー単位が規則正しい角度で結合して高分子の主鎖を形成すると、その高分子は必然的にらせん構造をとる。らせんを形成する高分子の合成研究としては、 α -ヘリックスや 3_{10} -ヘリックスを形成するペプチド合成に関するもの、人工的な DNA 合成と二重らせんの構築に関するものが多い。一方で、これらとは構造の異なるらせん高分子として、ポリメタクリル酸エステル、ポリクロラル、ポリイソシアニド、ポリイソシアネート、ポリシラン、ポリアセチレンなどが合成されている²⁾。側鎖に親水性のオリゴエチレングリコール鎖を有するポリフェニレンエチニレンは、親水性溶媒中で折り畳みらせん構造を形成する³⁾。高次構造形成の駆動力は、主鎖・側鎖間の疎水・親水性バランスと、主鎖フェニレン間の π -スタッキングである。これに対して筆者らは、D-ヒドロキシフェニルグリシン由来のポリフェニレンエチニレンが、疎水性溶媒中で折り畳みらせん構造を形成することを見出している^{4, 5)}。本稿では、筆者らが検討している様々なポリフェニレンエチニレンの合成と

高次構造形成、刺激応答性について紹介する。

2. 光学活性ポリフェニレンエチニレンの合成と高次構造制御

D-ヒドロキシフェニルグリシンから合成されるジヨードモノマーと、*p*-ジエチニルベンゼンとの菌頭-萩原カップリング重合により、対応するポリフェニレンエチニレンを合成できる(図1)。生成ポリマーは、モノマーよりも一桁大きい比旋光度、主鎖の吸収領域に分裂型の円偏光二色性(CD)シグナルを示すことから、キララな高次構造、すなわち一方向巻き優先のらせん構造を形成していることが分かる。希薄溶液中でポリマーのIRスペクトルを測定すると、アミドカルボニル基の吸収は、モノマーに比べて $12\text{--}17\text{cm}^{-1}$ 低波数に観測されることから、側鎖アミド基間で分子内水素結合が形成され、らせん構造が安定化されていると考えられる。水素結合の存在は、ポリマーのアミド基プロトンの重水素交換反応が、モノマーよりも5倍程度遅いことから確認される。

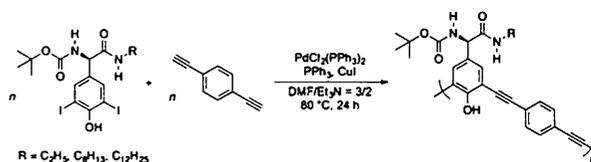


図1 D-ヒドロキシフェニルグリシン由来のポリフェニレンエチニレンの合成

側鎖アミド基にペリレン構造を有するポリフェニレンエチニレン(図2)は、主鎖のフェニレンエチニレン由来の蛍光発光を全く示さず、側鎖ペリレン由来の蛍光発光のみを示す⁶⁾。この蛍光に対応する励起スベ

原稿受付 平成25年8月10日

*化学生命工学部 化学・物質工学科 教授

クトルを測定すると、主鎖と側鎖ペリレン両方からの吸収が確認される。主鎖および側鎖由来の蛍光の寿命はそれぞれ 1 nsec、2-5 nsec であり、主鎖から側鎖へのエネルギー移動が起こっていることが分かる。密度汎関数法 (DFT) 計算より、主鎖のフェニレンエチニレンと、側鎖のペリレンの分子軌道の重なりが確認され、このエネルギー移動はデクスター機構で進行していることが示唆される。

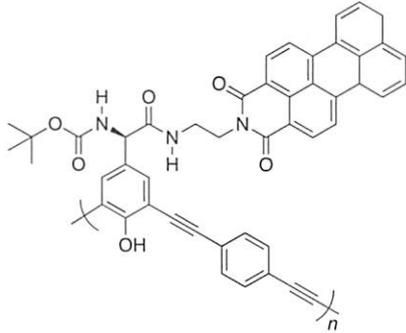


図2 側鎖にペリレン部位を有するポリフェニレンエチニレン

これらの D-ヒドロキシフェニルグリシン由来のポリフェニレンエチニレンの側鎖間水素結合は、水の添加により切断され、一方向巻き優先のらせん構造が崩壊する。らせん高分子を材料として活用するには、外部刺激に影響されない剛直性、熱安定性が肝要である。側鎖にジエンを有するポリフェニレンエチニレンのメタセシス反応を、希薄条件 (モノマーユニット濃度 2 mM) で行くと、分子間架橋が進行することなく、分子内側鎖間架橋が選択的に進行する (図3)⁷⁾。高極性の *N,N*-ジメチルホルムアミド中では、メタセシス反応前のポリマーのらせん構造は不安定であるのに対し、メタセシス反応により側鎖間が架橋されたポリマーのらせん構造は安定である。テトラヒドロフランと水の混合溶媒中において、水の比率を増加させると、メタセシス反応前のポリマーの CD ピーク強度は著しく低下するのに対し、メタセシス反応後のポリマーの

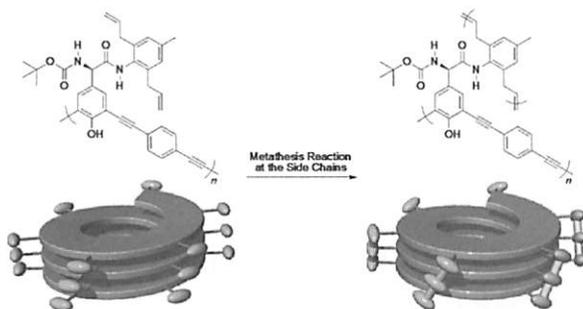


図3 側鎖間メタセシス反応によるポリフェニレンエチニレンのらせん構造の安定化

CD ピーク強度はほとんど変化しない。この結果からも、側鎖間架橋が極性溶媒中でのポリマーのらせん構造の安定化に寄与していることが分かる。

光応答性高分子は光メモリー、分子機械等への応用が期待される興味深い材料である。アゾベンゼンは光照射により効率良くシス ⇌ トランス異性化することから、光応答性化合物として幅広く用いられている。トランスアゾベンゼンは紫外光照射によりシスアゾベンゼンに異性化し、シスアゾベンゼンは可視光照射あるいは加熱によりトランスアゾベンゼンに異性化する。トランスアゾベンゼンは平面であるが、シスアゾベンゼンは振れており、異性化により分子の形状が大きく変化する。アゾベンゼンを有する高分子は、アゾベンゼン部位の光異性化に伴い、そのコンフォメーションを変化させると予測される。側鎖にアゾベンゼンを有する D-ヒドロキシフェニルグリシン由来のポリフェニレンエチニレン (図4、左) は、非極性溶媒中で折り畳みらせん構造を形成し、光照射により可逆的にアゾベンゼン部位が異性化する⁸⁾。しかしながら、アゾベンゼンの異性化にともなう高次構造の変化は小さい。側鎖アゾベンゼン部位の異性化が主鎖の振れに及ぼす影響は小さいと考えられる。これに対して、主鎖にアゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレン (図4、中、左) は、アゾベンゼン部位の光異性化に伴い、主鎖の高次構造を大きく変化させる⁹⁾。

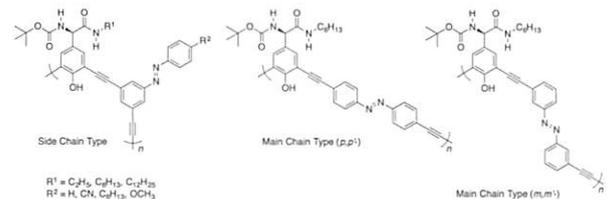


図4 側鎖および主鎖にアゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレン

主鎖に *p,p'*-アゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレンの第一および第二コットンシグナルの *g* 値 ($g = \Delta\epsilon/\epsilon$) は、主鎖に *m,m'*-アゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレンよりも 1.7-2.1 倍大きく、巻き方向の偏りがより大きいと考えられる。*p,p'*-型ポリフェニレンエチニレンは、*m,m'*-型ポリマーよりも 76 nm 長波長側に吸収極大波長を示すことから、*p,p'*-型ポリマーの主鎖共役はアゾベンゼンユニットを介してより広がっていると推測される。図5に DFT 計算により構造最適化した *p,p'*-型ポリマーの安定コンフォメーションを示す。*m,m'*-型ポリマーの 24 量体の右巻きらせん構造は、左巻きらせん構造よりも 9.98 kJ/mol・unit 安定である。この結果は、CD スペ

クトルにて観測される正の励起子キラリティーに基づく分裂型のコットン効果と一致し、ZINDO/S法によりシミュレートされる理論CDの結果も、このコンフォメーションの妥当性を支持する。

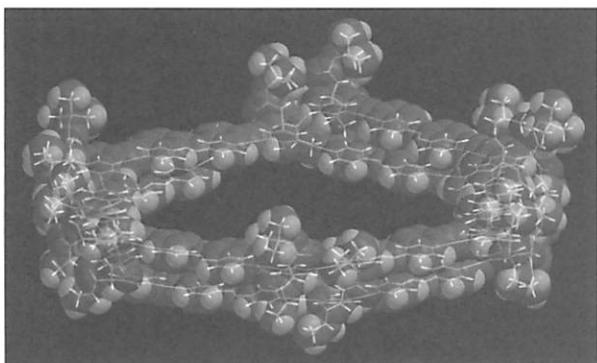


図5 p,p' -アゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレンの安定コンフォメーション

3. おわりに

以上、本稿では、D-ヒドロキシフェニルグリシン由来の各種光学活性ポリフェニレンエチニレンの合成と二次構造、外部刺激応答性について述べた。本ポリマーは折り畳みらせん構造の内側に種々の分子を包接可能な不斉空間を有しており、光学活性分子認識材料、光学分割材料、さらには光スイッチング材料としての展開が期待される。

謝辞

共同研究者の増田俊夫先生（京都大学名誉教授・福井工業大学客員教授・室蘭工業大学客員教授）、松岡英樹先生（京都大学）、塩月雅士先生（近畿大学）、曾川洋光先生（東京工業大学）、Liu Ruiyuan 氏、橋本明德氏、宮城 雄氏に深く感謝します。本研究は、科学研究費基盤研究B（研究課題番号：22350049）および、新学術領域研究（研究課題番号：2510252）の助成により行われました。

参考文献

- 1) J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, **171**, 737-738 (1953).
- 2) E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **109**, 6102-6211 (2009).
- 3) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **101**, 3893-4011 (2001).
- 4) R. Liu, M. Shiotsuki, T. Masuda, F. Sanda, *Macromolecules* **42**, 6115-6122 (2009).
- 5) R. Liu, H. Sogawa, M. Shiotsuki, T. Masuda, F. Sanda, *Polymer* **51**, 2255-2263 (2010).
- 6) 三田文雄, 橋本明德, 曾川洋光, 塩月雅士, 第62回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, pp. 13-14 (2012).
- 7) A. Hashimoto, H. Sogawa, M. Shiotsuki, F. Sanda, *Polymer* **53**, 2559-2566 (2012).
- 8) H. Sogawa, M. Shiotsuki, H. Matsuoka, F. Sanda, *Macromolecules* **44**, 3338-3345 (2011).
- 9) H. Sogawa, M. Shiotsuki, F. Sanda, *Macromolecules* **46**, 4378-4387 (2013).